

オキシエチレン鎖とウレタン結合を置換基に含む ビニルエーテルのカチオン重合挙動

市村 健太* 橋本 保*

Cationic Polymerization of Vinyl Ethers Containing an Oxyethylene Chain and a Urethane Linkage in Their Substituents

Kenta ICHIMURA* and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 31, 2007)

2-(2-vinyloxyethoxy)ethyl phenylcarbamate (VEEPC) and 2-[2-(2-vinyloxyethoxy)ethoxy]ethyl phenylcarbamate (VEEPC) were synthesized by the reactions of phenyl isocyanate with di(ethylene glycol) mono vinyl ether and tri(ethylene glycol) mono vinyl ether, respectively, and were purified by molecular distillation. These new vinyl ethers with both an oxyethylene chain and a urethane group were polymerized under the various reaction conditions to investigate the possibility of their living polymerization. The HCl/ZnCl₂-initiated polymerization of VEEPC proceeded in CH₂Cl₂ at -30°C, where the number-average molecular weights (M_n 's) of the product polymers were in direct proportion to monomer conversion. However, the polymer molecular weight distributions (MWDs) were somewhat broad ($M_w/M_n = \sim 1.25$). The polymerization of VEEPC may involve more side reactions to produce rather low-molecular-weight products under the same reaction conditions, although the M_n 's of the polymers increased with increasing monomer conversion. The thermal and other properties of the obtained polymers were also studied.

Key Words : Cationic polymerization, Living polymerization, Vinyl ether, Oxyethylene, Urethane, Phenylcarbamate

1. 緒 言

カチオン重合は、ルイス酸やプロトン酸などの酸性の開始剤を用いるイオン重合の一種であり、多くのビニル化合物がカチオン重合を起こしポリマーを生成する。^{[1],[2]} カチオン重合は成長種である炭素カチオンがビニルモノマーに求電子的に付加して重合が進行する。そのため、置換基が電子供与性であるとモノマーは大きな反応性を示し、また生成する成長炭素カチオンもより安定化し副

反応を起こしにくくするため、電子供与性の置換基を有するビニルモノマーがカチオン重合に有利である。ビニルエーテルは電子供与性のアルコキシ基を持つ代表的なカチオン重合性のモノマーである。近年、プロトン酸/ルイス酸の組み合わせによる 2 成分開始剤系などの開始剤を用い、連鎖移動反応や停止反応などの副反応がないリビング重合がビニルエーテルのカチオン重合でも達成され、^[3]ポリマーの分子量の精密な制御や末端基の規制が可能になり、新しいポリマーの合成が行われるようになった。^[4]

一方、ポリマー材料においてウレタン結合は窒素を含む重要な官能基である。ウレタン結合を有する高分子は、水素結合を介して強い相互作用を持つので、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー

* 工学研究科材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering

© 福井大学

に見られるように優秀な高分子材料になる。また、水素結合可能な物質はウレタン結合と相互作用するので、ウレタン結合を有する高分子は特定の低分子物質を捕捉する機能を有する可能性もある。当研究室ではすでに、ウレタン結合を有するビニルエーテルのリビングカチオン重合の可能性を検討するため、フェニルカルバミン酸 4-ビニロキシブチル(VBPC)や、フェニルカルバミン酸 2-ビニロキシエチル(VEPC)が合成された。これらのビニルエーテルは、塩化水素と塩化亜鉛を組み合わせた開始剤を用い、塩化メチレン中、 -30°C で重合することによりリビング重合が進行することがわかった。^{[5],[6]}

また、オキシエチレン鎖を側鎖に有するポリビニルエーテルはその水溶液が感熱応答性を有していることが知られている。^[7]そこで、本研究では、ポリビニルエーテルを基本骨格とし、物質捕捉能とともに感熱応答機能を有するポリマーを合成し、生成ポリマーの性質と機能を検討することを目的とした。ここではまず、ウレタン結合とオキシエチレン鎖ともに有するビニルエーテルとしてフェニルカルバミン酸 2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(VEEPC)と、フェニルカルバミン酸 2-[2-(2-ビニロキシエトキシ)エトキシ]エチル(VVEEPC)を新規に合成し、それらのカチオン重合挙動を検討した。また、生成ポリマーの熱的性質などの基本的性質についても検討を行った。

2. 実験

2.1 試薬

2.1.1 フェニルカルバミン酸 2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(VEEPC)の合成

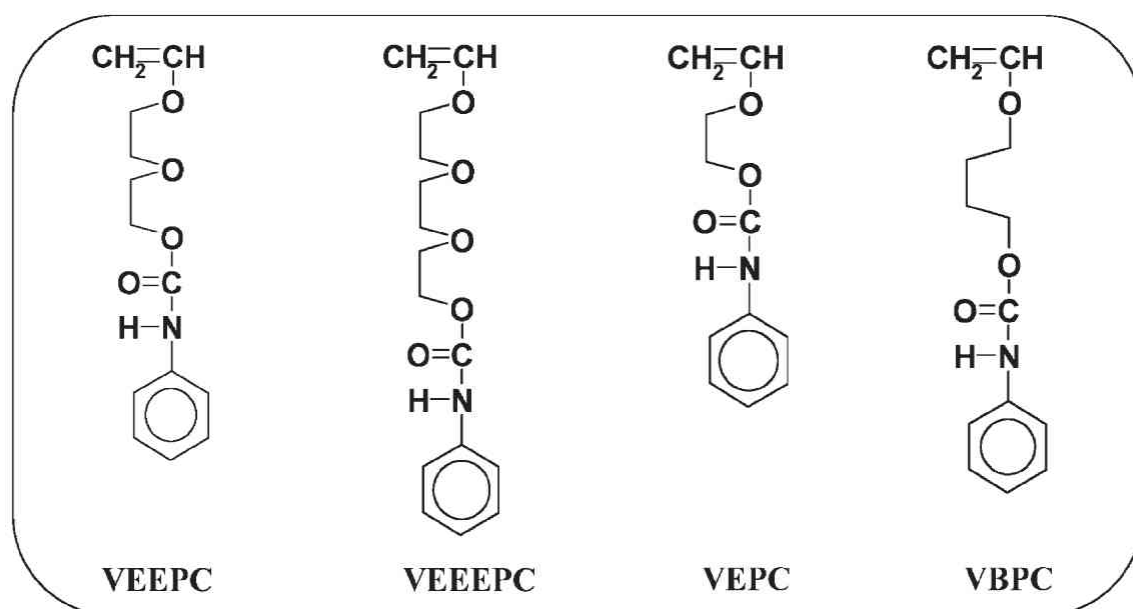
ジエチレングリコールモノビニルエーテルとイソシアン酸フェニルとの反応により合成した。還流冷却器をつけ N_2 置換した三口フラスコに、イソシアン酸フェニル(25mL, 0.23mol), ピリジン 1 滴を加え、水浴で冷やして攪拌しながら滴下ロートを用いてジエチレングリコールモノビニルエーテル(40mL, 0.31mol)を滴下した。滴下後、 60°C のオイルバスで 3 時間加熱後、室温まで冷却し、生成物を分子蒸留(bp $110^{\circ}\text{C}/<10^{-4}$ mmHg)により精製した。収率 33%; 密度 1.147g/mL; ^1H NMR は Figure 1(A)参照, ^{13}C NMR は Figure 1(B)参照。

2.1.2 フェニルカルバミン酸 2-[2-(2-ビニロキシエトキシ)エトキシ]エチル(VVEEPC)の合成

トリエチレングリコールモノビニルエーテルとイソシアン酸フェニルとの反応により VEEPC と同様の方法で合成し、生成物を分子蒸留(bp $120^{\circ}\text{C}/<10^{-4}$ mmHg)により精製した。収率 16%; 密度 1.139g/mL; ^1H NMR は Figure 2(A)参照, ^{13}C NMR は Figure 2(B)参照。

2.1.3 その他の試薬

VEPC, VBPC は、以前に報告された方法で合成した。^{[5][6]}塩化メチレン(和光, 一級)は, 10wt%炭酸ナトリウム水溶液, イオン交換水の順で洗浄後, 塩化カルシウムにより一晩乾燥した後, 水素化カ



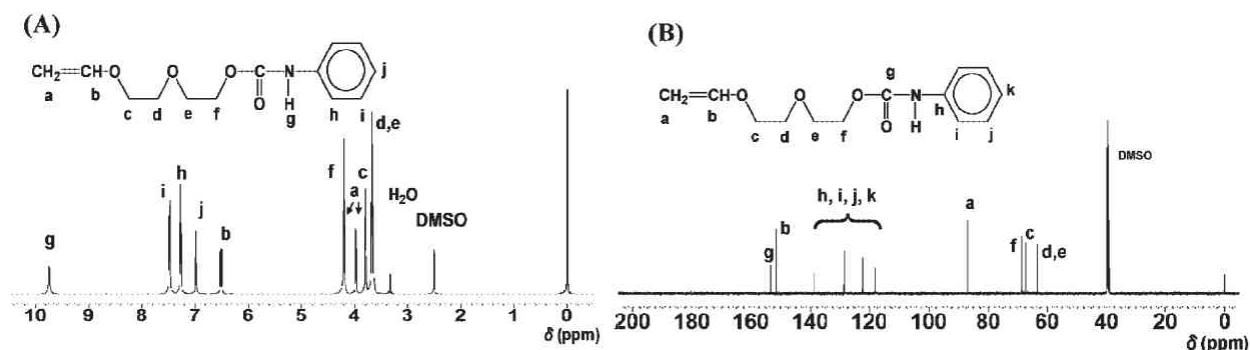


Fig. 1 NMR spectra of VEEPC in DMSO- d_6 : (A) ^1H NMR; (B) ^{13}C NMR.

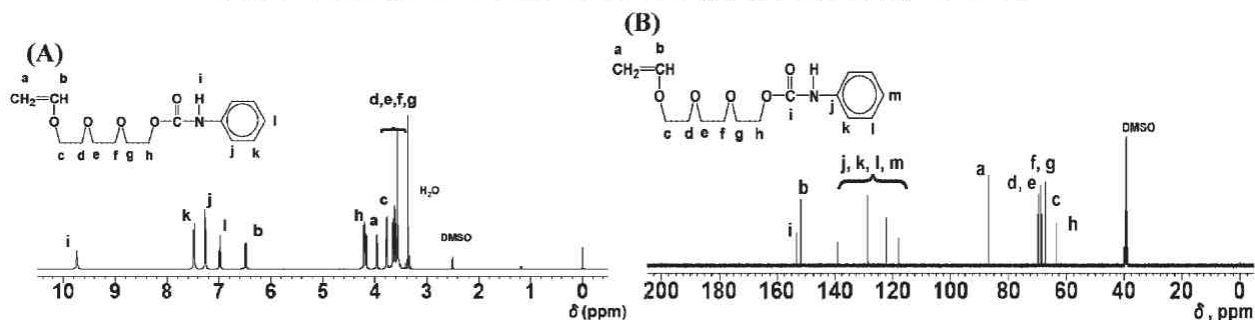


Fig. 2 NMR spectra of VEEPC in DMSO- d_6 : (A) ^1H NMR; (B) ^{13}C NMR.

ルシウム上で2回蒸留した。ジエチルエーテル(和光, 一級)は, 塩化カルシウム中で一晩乾燥した後, 水素化カルシウム上で2回蒸留し, 褐色アンプルに小分けした。ニトロエタン(和光, 一級)は, 塩化カルシウムにより一晩乾燥した後, 水素化カルシウム上で2回蒸留し, 褐色アンプルに小分けした。四臭化スズ(Aldrich)は, 1.0M の塩化メチレン溶液を調製し, 褐色アンプルに小分けし, 冷蔵庫に保存した。塩化水素 4.0M 1,4-ジオキサン溶液(Aldrich)は, 褐色アンプルに小分けし, 冷蔵庫に保存した。塩化亜鉛 1.0M ジエチルエーテル溶液(Aldrich)は, 褐色アンプルに小分けし, 冷蔵庫に保存した。三フッ化ホウ素エーテル錯体(Aldrich)は, 1.0M 塩化メチレン溶液を調製し, 褐色アンプルに小分けして冷凍庫に保存した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 重合操作

重合はヒートガンにより約 400°C でベーキングした三方コックを付けたナス型フラスコまたはシュレンク管中, 窒素雰囲気下で行った。三フッ化ホウ素エーテル錯体を開始剤に用いた場合は, あらかじめ重合温度に冷やした三フッ化ホウ素エーテル錯体溶液(0.5mL 塩化メチレンまたはニトロエタン溶液)を, メタノール恒温槽中のモノマー溶液(4.5mL 塩化メチレンまたはニトロエタン溶液)に加えることにより重合を開始した。塩化水素/

塩化亜鉛開始剤を用いた場合は, あらかじめ重合温度に冷やした塩化水素溶液(0.5mL 塩化メチレンまたはニトロエタン溶液)と塩化亜鉛溶液(0.5mL エーテル溶液)を, この順番でモノマー溶液(4.0mL 塩化メチレン, またはニトロエタン溶液)に加えることにより重合を開始した。重合の停止は, アンモニア水を含むメタノールを 2.0mL 加えることにより行った。反応溶液は, 塩化メチレンを加えて希釈し, イオン交換水で洗浄し, エバポレーターで溶媒を除去し, さらに減圧乾燥して生成物と未反応のモノマーの混合物を回収した。モノマーの重合率は, 回収物の ^1H NMR スペクトルにおいて, 残存モノマーのビニルエーテルメチン基のピークと全回収物のフェニル基のピーク強度比により求めた。生成ポリマーを精製するため, 生成ポリマーのテトラヒドロフラン溶液をメタノール中に注いでポリマーを沈殿させた。

2.3 測定

ポリマーの分子量分布は, 4 つのポリスチレンカラム(Shodex K-805L 1本と K-804 3本)と, 示差屈折計(島津 RID-6A)および UV 検出器(日立 L-7400)を取り付けた島津 LC-10AD を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により 40°C で溶媒にクロロホルム(流速 1.0mL/min)を用い測定した。数平均分子量(M_n)と多分散度[重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)]はポリスチレ

Table 1 Cationic Polymerization of VEEPC^{a)}

Initiator (mM)	Solvent	Temperature (°C)	Time (h)	M_n^b	M_w/M_n^b
BF_3OEt_2 (5.0)	CH_2Cl_2	0	20	5120	2.60
BF_3OEt_2 (5.0)	CH_2Cl_2	-30	2	4640	2.52
BF_3OEt_2 (5.0)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	-30	1	8350	2.78
HCl/ZnCl_2 (5.0/2.0)	CH_2Cl_2	-30	6	5490	1.25
HCl/ZnCl_2 (5.0/2.0)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	-30	0.5	4390	1.57

a) $[\text{M}]_0 = 0.30\text{M}$; conversion: $\sim 100\%$.

b) Measured by GPC, polystyrene calibration.

ン換算により求めた。分取 GPC による生成物の分離は、室温で溶媒にクロロホルム(流速 3.0mL/min)を用いポリスチレンゲルカラム(Shodex Megapak GEL 201)と示差屈折計(Shodex RI SE-31)を取り付けた Jasco Tri Rotar-II クロマトグラフにより行った。 ^1H (500MHz), および ^{13}C (125MHz) NMR スペクトルは、内部標準にテトラメチルシラン、溶媒に DMSO-d_6 を用い Jeol LA-500 により測定した。示差走査熱量測定(DSC)は、理学 Thermo Plus 示差走査熱量計 DSC8230L を用いて、窒素雰囲気下、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温した後、 $-100\sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で降温、昇温を 3 回繰り返して行った。ガラス転移温度(T_g)は、第二昇温過程の熱容量の変化の中心点の温度とした。熱重量分析(TG-DTA)は、理学 TG-DTA8078G1 により、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。熱分解温

度(T_d)は、重量が 5% 減少した温度とした。

3. 結果と考察

3.1 フェニルカルバミン酸 2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(VEEPC)のカチオン重合

このモノマーのカチオン重合性を調べるため、種々の開始剤系を用い、異なる溶媒中で、重合を行った。その結果を Table 1 に示す。一般的なルイス酸開始剤である三フッ化ホウ素エーテル錯体を用い、塩化メチレンやニトロエタンのような極性溶媒中で重合すると、 M_n が数千のポリマーを生成したが、 M_w/M_n の値が 2.5 以上であり分子量分布は広いものであった。一方、リビング重合開始剤として知られる、塩化水素/塩化亜鉛開始剤を用いて重合を行うと、生成ポリマーは分子量分布が比

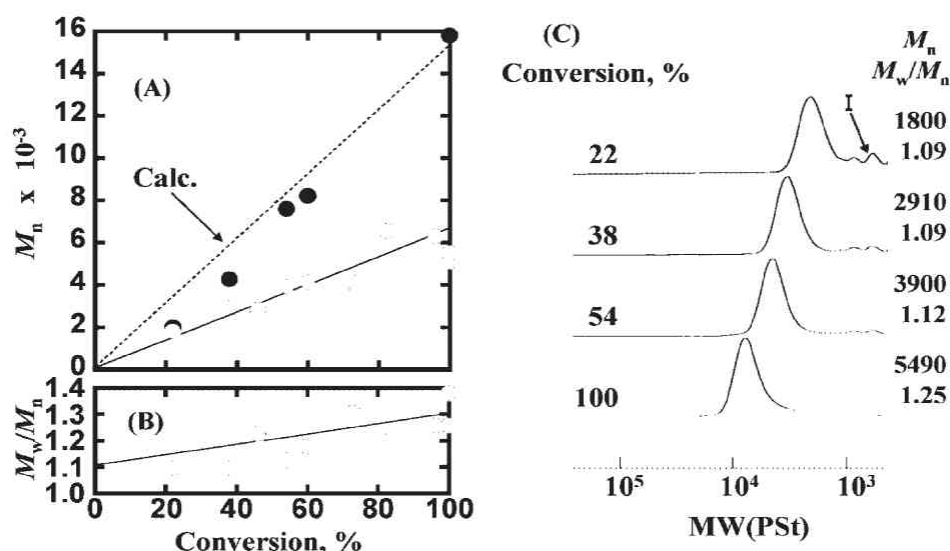


Fig. 3 Polymerization of VEEPC with HCl/ZnCl_2 in CH_2Cl_2 at -30°C : $[\text{VEEPC}]_0 = 0.30\text{M}$; $[\text{HCl}]_0 = 5.0\text{mM}$; $[\text{ZnCl}_2]_0 = 2.0\text{mM}$. (A) M_n vs. conversion: M_n by GPC(\circ); M_n by NMR(\bullet); (B) M_w/M_n vs. conversion; (C) GPC traces of polymerization products.

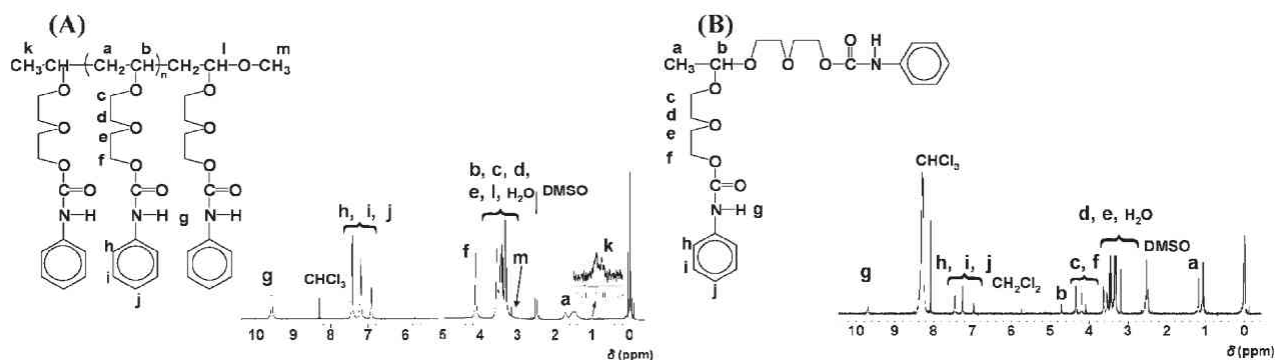


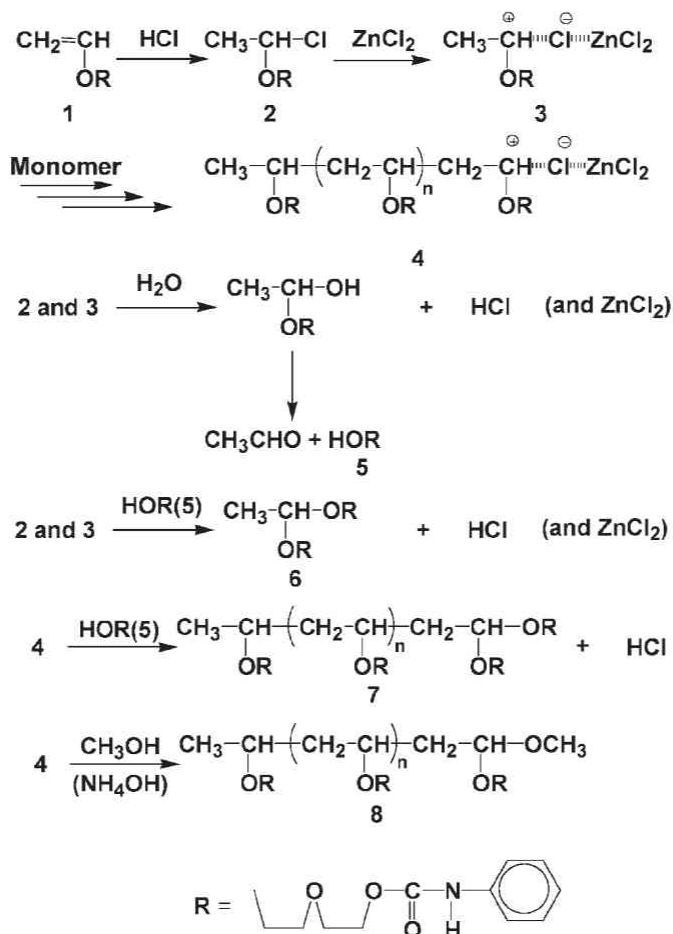
Fig. 4 (A) ^1H NMR spectrum of PolyVEEPC. (B) ^1H NMR spectrum of the lowest-molecular-weight fraction I of the product [shown in Fig.3(C)] by the polymerization of VEEPC with HCl/ZnCl_2 in CH_2Cl_2 at -30°C : $[\text{VEEPC}]_0 = 0.30\text{M}$; $[\text{HCl}]_0 = 5.0\text{M}$; $[\text{ZnCl}_2]_0 = 2.0\text{M}$.

較的狭く、特に塩化メチレン中では M_w/M_n の値が 1.25 のポリマーが得られた。

そこで、塩化水素/塩化亜鉛開始剤を用い、塩化メチレン中、 -30°C での重合を詳しく検討した。Figure 3(A)に示すように、GPCにより求めた M_n (図中の○)は重合率に比例して増加したが、リビング重合を仮定した計算値より低くなった。これはここで求めた M_n が GPC によるポリスチレン換算による相対的な M_n であるためと思われる。そこで、

^1H NMR スペクトルによる末端基分析に基づく分子量を求めた。Figure 4(A)に示すスペクトルの中で、ポリマーの開始末端の吸収強度 k とポリマー側鎖中のフェニル基の吸収強度 h, i, j の強度比をもとに数平均重合度を求め、 M_n に換算した。こうして求めた M_n を Figure 3(A)中の●で表した。 ^1H NMR スペクトルによる末端基分析に基づく M_n はリビング重合を仮定した計算値によく一致した。

しかし、ポリマーの分子量分布は M_w/M_n の値が



Scheme 1 Reaction mechanism of the polymerization of VEEPC and the formation of low-molecular-weight side products with the HCl/ZnCl_2 initiating system.

1.25 とリビング重合としてはやや広いものであり、また、低分子量側にややテーリングがあり、低分子量のオリゴマー[Figure 3(C)中のフラクション I]も生成していた。このオリゴマーを分取 GPC により分離し、その構造を ^1H NMR スペクトルにより検討した。Figure 4(B)にはフラクション I の ^1H NMR スペクトルを示す。メチル基の吸収 a, および、アセタール結合のメチン基の吸収 b が観測され、さらに、オキシエチレン鎖の吸収 c, d, e, f, ウレタン結合の吸収 g, フェニル基の吸収 h, i, j が観測された。この ^1H NMR スペクトルから、フラクション I の構造は、Figure 4(B)に示すような、1つのモノマー単位と、もう1つのモノマーの側鎖からなるアセタールであると考えられる。 ^1H NMR スペクトル中の各ピークの積分強度比とこの構造に基づくプロトンの数を比較した。その値を以下に示す。括弧の値はプロトンの数であり、ピーク a: 3.01(3); b: 1.02(1); c, f: 8.16(8); g: 2.09(2); h, i, j: 10(10)となった。このように各々の観測されたピークの積分強度比は、考えられる構造のプロトンの数とよく一致した。したがって、フラクション I は Figure 4(B)中に示される構造であると考えられる。

以上の検討に基づき、ここで起こっていると考えられる重合機構を、Scheme 1 に示す。モノマーに塩化水素が付加し、生成した炭素-塩素結合にルイス酸である塩化亜鉛が作用し、炭素カチオンが生成する。そこに次々とモノマーが反応し、重

合が起こる。しかし、重合系中に不純物の水が存在すると、モノマー1量体の成長末端に水が反応してヘミアセタールを生じ、さらにそれが分解してアルコールが生成する。このアルコールがモノマー1量体の成長末端に反応して、フラクション I のオリゴマーを生成する。この反応中に塩化水素が生成し、再び重合を開始するので、NMR による末端基分析に基づく分子量はリビング重合を仮定した計算値に一致したと思われる。また、この反応は成長ポリマー鎖に対しても起こる連鎖移動反応でもあるので、ポリマーの分子量分布は重合の進行とともに広がったと思われる。

3.2 フェニルカルバミン酸 2-[2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(VEEEPC)のカチオン重合

VEEEPC のカチオン重合を、三フッ化ホウ素エーテル錯体を用い、塩化メチレン中、 -30°C で重合を行った。その場合重合率 100% で、 M_n は 4200、分子量分布は M_w/M_n の値が 1.72 のポリマーを生成した。次に、塩化水素/塩化亜鉛開始剤を用い、塩化メチレン中、 -30°C での重合を検討した。重合率 100% で、 M_n は 3200、分子量分布は M_w/M_n の値が 1.69 であった。

Figure 5 に塩化水素/塩化亜鉛開始剤系を用いた VEEEPC の重合結果を示す。 M_n は重合率に比例して増加したが、分子量分布は重合の進行とともに広がった。また、得られたポリマーの M_n は、リ

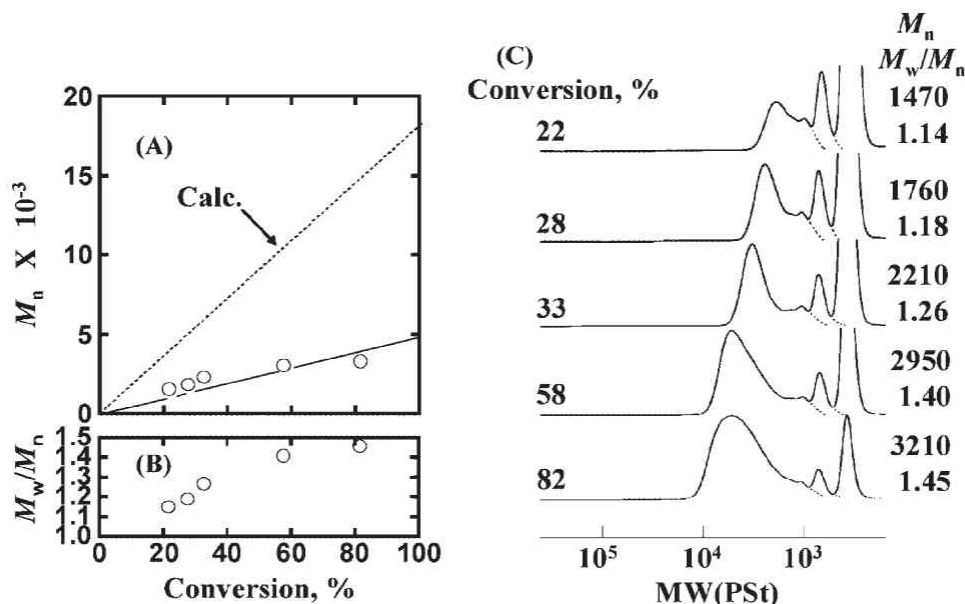


Fig. 5 Polymerization of VEEEPC with HCl/ZnCl_2 in CH_2Cl_2 at -30°C : $[\text{VEEEPC}]_0 = 0.30\text{M}$; $[\text{HCl}]_0 = 5.0\text{mM}$; $[\text{ZnCl}_2]_0 = 2.0\text{mM}$. (A) M_n vs. conversion; (B) M_w/M_n vs. conversion and (C) GPC traces of polymerization products.

Table 2 Glass Transition Temperature of Polymers

	VEPC	VBPC	VEEPC	VEEEPC
M_n	19,500	21,900	16,000	6700
M_w/M_n	1.23	1.22	1.42	1.39
$T_g(^{\circ}\text{C})^{\text{a)}}$	57	30	34	14
$T_d(^{\circ}\text{C})^{\text{b)}}$	246	261	252	—

a) By DSC; 2nd heating scan.

b) By TGDTA; 5% weight loss.

ピング重合を仮定した計算値よりも低くなった。生成ポリマーの GPC 曲線より判断すると、VEEPC のポリマーよりテーリングが大きく分子量分布がより広いことがわかる。これは、例えば、先ほど示した VEEPC の重合において起こる連鎖移動反応がより活発に起こっているためと考えられ、その原因としては、成長末端に隣接するより多くの極性なオキシエチレン鎖が、この一連の副反応を誘発しやすいためと考えられる。

3.3 熱的性質

以前に報告された、ウレタン結合とブチレン鎖を有するビニルエーテル(VBPC)やエチレン鎖を

有するビニルエーテル(VEPC)のポリマーと、今回合成した VEEPC と VEEPC のポリマーの熱的性質を比較した。その結果を Table 2 に示す。主鎖とウレタン結合の間のスペーサー長が最も短い Poly(VEPC)のガラス転移温度(T_g)が 57℃と最も高く、Poly(VBPC)が 30℃、そして、今回の Poly(VEEPC)が 34℃と同程度で室温よりも少し高く、もっともスペーサー長が長い Poly(VEEEPC)が 14℃であった。一方、熱分解温度(T_d)は一般に 250℃前後であった。

3.4 種々の溶媒への溶解性

生成したポリマーの溶媒への溶解性を検討した。

Table 3 Solubility of Polymers^{a)}

	Hexane	Toluene	Diethyl ether	Chloroform	Tetrahydrofuran	Dichloromethane	1-Propanol	Acetone	Nitroethane	Dimethyl sulfoxide
	×	×	×	○	○	○	×	○	○	○
	×	×	×	○	○	○	×→○ 90℃	○	○	○
	×	×	×	○	○	○	×	○	○	○
	×	×	×	○	○	○	×	○	○	○

a) Polymer concentration, 1wt/vol%.

Table 3 に示すように, Poly(VEEPC)および Poly(VEEEPC)はクロロホルム, テトラヒドロフラン, ジクロロメタン, アセトン, ニトロエタン, ジメチルスルホキシドに溶解し, ヘキサン, トルエン, ジエチルエーテル, 1-プロパノールに溶解しなかった。しかし Poly(VEEEPC)は 90°C という高温で 1-プロパノールに溶解した。一方, これらの溶解性は, スペーサーがエチレン鎖およびブチレン鎖のポリマーである Poly(VEPC) と Poly(VBPC)とほぼ同じであり, 全てのポリマーはその他の低級アルコールや水に不溶であった。

4. 結 論

VEEPC は, 分子量分布の比較的狭いリビング的なポリマーを与えたが, VEEEPC では, 寿命の長い成長種は生成しているものの分子量分布がかなり広いポリマーしか得られなかった。しかし, これまでに検討した VBPC と VEPC では理想的なリビング重合が起こることから, ¹⁵H⁶ オキシエチレン鎖の存在は, 少なくとも本重合条件下ではより副反応を誘発することがわかった。

参考文献

- [1] T. Higashimura, In Cationic Polymerization (in Japanese); Kagaku Dojin: Kyoto, Chapter 6 (1971).
- [2] J. P. Kennedy, and E. Marechal, In Carbocationic Polymerization; John Wiley & Sons: New York, Chapter 3 (1982).
- [3] M. Sawamoto, Prog. Polym. Sci. **16**, 111 (1991).
- [4] T. Higashimura, S. Aoshima, and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Macromol. Symp. **3**, 99 (1986).
- [5] T. Namikoshi, T. Hashimoto, and T. Kodaira, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **42**, 2960 (2004).
- [6] T. Namikoshi, and T. Hashimoto, Mem. Grad. Eng. Univ. Fukui **54**, 33 (2006).
- [7] S. Sugihara, K. Hashimoto, S. Okabe, M. Shibayama, S. Kanaoka, and S. Aoshima, Macromolecules **37**, 336 (2004).